

MANUFACTURE OF COPPER-METALLIZED COMPOSITION AND GLASS-CERAMIC SUBSTRATE

Publication number: JP11025754

Publication date: 1999-01-29

Inventor: SHIGEOKA TOSHIAKI; HAMANO SATOSHI

Applicant: KYOCERA CORP

Classification:

- international: **H05K1/09; H01B1/16; H05K3/12; H05K1/09; H01B1/14; H05K3/12; (IPC1-7): H01B1/16; H05K1/09; H05K3/12**

- European:

Application number: JP19970172578 19970627

Priority number(s): JP19970172578 19970627

Report a data error here

Abstract of JP11025754

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a copper-metallized composition which is superior in adhesion to a substrate and of a glass-ceramic substrate by suppressing the occurrence of a warpage of the substrate in the case of simultaneous firing with the glass-ceramic substrate. **SOLUTION:** In this method, the manufacture of a glass-ceramic substrate is conducted such that copper powder and a metallized paste, which includes glass powder and a vehicle, are printed on the surface of a green sheet, including a raw-material powder composed of a glass-ceramic composition, and that the sheet is fired in a nitrogen atmosphere at a temperature of 800 to 1100 deg.C. In this case, copper powder, which has oxide films on surfaces, an oxygen content in the copper powder of 0.3 to 5.0 pts.wt. relative to 100 pts.wt. of its copper component, and whose average particle diameter is 2 to 6 μ m, is used as the copper powder in the metallized paste.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-25754

(43)公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 B 1/16  
H 0 5 K 1/09  
3/12  
識別記号  
6 1 0

F I  
H 0 1 B 1/16 Z  
H 0 5 K 1/09 A  
3/12 6 1 0 M

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-172578  
(22)出願日 平成9年(1997) 6月27日

(71)出願人 000006633  
京セラ株式会社  
京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
(72)発明者 重岡 俊昭  
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株  
式会社総合研究所内  
(72)発明者 濱野 智  
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株  
式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 銅メタライズ組成物及びガラスセラミック基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ガラスセラミック基板との同時焼成において、基板の反りの発生を抑制し、基板への密着性に優れた銅メタライズ組成物とガラスセラミック基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 ガラスセラミック組成物からなる原料粉末を含むグリーンシートの表面に、銅粉末と、ガラス粉末およびビヒクルを含むメタライズペーストを印刷し、窒素雰囲気中、800～1100℃の温度で焼成するガラスセラミック基板の製造方法において、前記メタライズペースト中の前記銅粉末として、表面に酸化膜を有するとともに、該銅粉末中の酸素含有量が銅成分100重量部に対して0.3～5.0重量部であり、且つ平均粒径が2～6μmの銅粉末を用いる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】銅粉末と、ガラス粉末およびビヒクルとを含む銅メタライズ組成物であって、前記銅粉末の表面に酸化膜を有するとともに、該銅粉末中の酸素含有量が銅成分 1 0 0 重量部に対して 0. 3 ~ 5. 0 重量部であり、且つ平均粒径が 2 ~ 6  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする銅メタライズ組成物。

【請求項 2】前記酸化膜が、酸化処理により形成されたものである請求項 1 記載の銅メタライズ組成物。

【請求項 3】ガラスセラミック組成物からなる原料粉末を含むグリーンシートの表面に、銅粉末と、ガラス粉末およびビヒクルを含むメタライズペーストを印刷し、窒素雰囲気中、8 0 0 ~ 1 1 0 0  $^{\circ}\text{C}$  の温度で焼成するガラスセラミック基板の製造方法において、前記メタライズペースト中の前記銅粉末が、表面に酸化膜を有するとともに、該銅粉末中の酸素含有量が銅成分 1 0 0 重量部に対して 0. 3 ~ 5. 0 重量部であり、且つ平均粒径が 2 ~ 6  $\mu\text{m}$  であることを特徴とするガラスセラミック基板の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスセラミックと同時焼成が可能な銅メタライズ組成物、およびそれを用いたガラスセラミック基板の製造方法に関するものである。

**【0 0 0 2】**

【従来技術】半導体素子などを搭載するための基板としては、従来からアルミナなどのセラミック材料が用いられているが、最近に至り、アルミナに比較して誘電率が低く、焼結温度が低い低抵抗の導体、例えば Cu、Au、Ag での配線を形成できるなどの点で優れていることから、特に回路の高集積化の要求に適用することのできる基板材料としてガラスセラミックが注目されている。また、ガラスセラミック材料は、近年通信分野で使用する基板材料として特に低抵抗の配線を形成できるという点から注目されており、その中でも特に Cu による配線化が進められている。

【0 0 0 3】銅をメタライズ配線層とするガラスセラミック基板の製法としては、ガラスセラミック原料と有機バインダーからなるグリーンシートに銅粉末を含むメタライズペーストをプリントして導体パターンを形成する。あるいは、シートに穴開けしてスルーホールを形成し、このスルーホールに銅メタライズペーストを充填し、さらにこのシートの所定の位置に銅メタライズペーストをプリントする。そして、これらのメタライズペーストを印刷あるいは充填したグリーンシートを複数層形成し、これらのシートを位置合わせして加圧積層する。その後、積層体を加熱してバインダーの除去を行い、導体ペースト及びガラスセラミックスを同時焼成して、作製される。

【0 0 0 4】さらに、ガラスセラミックスとの同時焼成が可能な銅メタライズ組成物としては、特開昭 6 3 - 1 7 4 2 0 3 号において、非晶質  $\text{SiO}_2$  を銅粉末に対して 0. 5 ~ 1 0 重量部、特開平 1 - 2 0 1 9 9 6 号においては MgO を 1 ~ 2 重量% の割合でそれぞれ添加した組成物が提案されている。

【0 0 0 5】また、特開平 5 - 2 4 3 7 0 0 号においては、7 0 0  $^{\circ}\text{C}$  以上の温度で熔融するガラス粉末を 5 ~ 2 4 体積% の割合で銅粉末と混合することが提案されている。

【0 0 0 6】また、特公昭 6 0 - 5 0 7 5 5 号には焼成済のセラミック基板上に銅メタライズ組成物で導体パターンを印刷後、1 5 0 ~ 2 0 0  $^{\circ}\text{C}$  の温度で熱処理することにより銅メタライズ組成物中の銅粉末の一部を酸化せしめ、その後非酸化性雰囲気中にて焼き付けることにより、半田付け性および導電性を損なわずに、銅導体皮膜の接着強度を高めることができると提案されている。

【0 0 0 7】従って、本発明は、ガラスセラミック基板との同時焼成においても反りの発生を抑制し、且つ基板の密着性に優れた銅メタライズ組成物を提供することを目的とするものである。また、本発明は、高い密着性をもって形成された銅配線層を具備し、且つ基板の反りの発生を抑制することのできるガラスセラミック基板の製造方法を提供することを他の目的とする。

**【0 0 0 8】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭 6 3 - 1 7 4 2 0 3 号、特開平 1 - 2 0 1 9 9 6 号に記載されるような、非晶質シリカ、あるいは MgO 等のセラミック粉末を含有した銅メタライズ組成物をガラスセラミックグリーンシート上に印刷して同時焼成した場合、得られる銅配線層にボイドが多くなり、ガラスセラミックスと、銅配線層との接着強度が低下するという問題があった。

【0 0 0 9】さらに、特開平 5 - 2 4 3 7 0 0 号に提案されている銅メタライズ組成物中に 7 0 0  $^{\circ}\text{C}$  以上の温度で熔融するガラス粉末を添加する方法では、焼成過程で銅配線層表面にガラスが浮き上がり、配線層上に残存するため、メッキ工程でメッキ欠けが生じるという問題点があった。

【0 0 1 0】上記問題点を解決するために本発明者らは、特願平 8 - 1 0 7 1 3 6 号に銅の焼結を遅らせる無機物およびガラスセラミック磁器中のガラス成分の粘性を低下させることができる金属化合物を添加する銅メタライズ組成物を提案した。しかし、このような銅の焼結を遅らせる無機物を添加する銅メタライズ組成物では、焼成後の絶縁基板の反りやうねり等が発生するなど、実用上十分ではなかった。

【0 0 1 1】例えば、縦 5 0 mm、横、2 0 mm、厚さ 1 mm の寸法形状を有するガラスセラミックスの片面のみに上記の銅メタライズ組成物を施した場合、基板の変

形量は0.2mmを越えるものであった。

【0012】また、前記特公昭60-50755号に提案される銅粉末の酸化方法では、ガラスセラミックグリーンシートに銅メタライズ組成物を印刷し熱処理を行った場合、導体パターンの厚み方向における表面近くの銅粉末は酸化されるが、厚み方向において、内部の銅粉末は酸化の度合いが低くなるため、厚み方向で銅粉末の酸化の度合いに差が生じるという問題がある。また、この方法はグリーンシートに印刷された銅メタライズ組成物を大気雰囲気中で加熱処理して銅を酸化するため、グリーンシートが脱溶剤による硬化または破れや変形するといった問題を生じる。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に対して検討を重ねた結果、銅粉末と、ガラス粉末とビヒクルとからなる銅メタライズ組成物において、銅粉末として、表面に所定の酸素量をもって酸化膜が施された銅粉末を用いることにより、ガラスセラミック基板との同時焼成が可能であり、ガラスセラミック基板と高い接着強度を維持でき、かつ焼成後の基板の反りを低減できることを見だし、本発明に至った。

【0014】即ち、本発明の銅メタライズ組成物は、銅粉末、ガラス粉末およびビヒクルからなる銅メタライズ組成物であって、前記銅粉末の表面に酸化膜を有するとともに、該銅粉末中の酸素含有量が銅成分100重量部に対して0.3～5.0重量部であり、且つ平均粒径が2～6 $\mu$ mであることを特徴とするものであり、特に、前記酸化膜が、酸化処理により形成されたものであることを特徴とする。

【0015】また、本発明のガラスセラミック基板の製造方法は、ガラスセラミック組成物からなる原料粉末を含むグリーンシートの表面に、銅粉末とガラス粉末とビヒクルとからなり、前記銅粉末の表面に酸化膜を有するとともに、前記銅粉末中の酸素含有量が銅成分100重量部に対して0.3～5.0重量部であり、且つ平均粒径が2～6 $\mu$ mのメタライズペーストを印刷し、窒素雰囲気中、800～1100℃の温度で焼成することを特徴とするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の銅メタライズ組成物は、銅粉末、ガラス粉末およびビヒクルからなるものであり、前記銅粉末の表面に酸化膜を有する。この酸化膜は、銅粉末を100～300℃の酸化性雰囲気中で熱処理したり、酸処理により表面を酸化処理することにより形成されたものである。前記銅粉末の酸化膜は、銅成分量を100重量部とした場合、酸素含有量で0.3～5.0重量部となる量で形成されている。一般に、銅粉末は、酸素との反応性が高いことから、粉末表面には不可避免的に酸化膜が形成されているが、その量は、せいぜい0.2重量部程度であり、本発明によれば、この酸化

膜を酸化処理により前記含有量まで増加させたことが特徴である。

【0017】通常、ガラスセラミック基板、およびそれと同時に焼成される銅メタライズ組成物の焼成温度は800～1100℃程度であるが、焼成時の焼成収縮開始温度は、ガラスセラミック基板よりも銅メタライズ組成物の方が200℃程度低いために、収縮開始のずれにより銅メタライズとガラスセラミック基板間に応力が発生し、その結果、基板に反りや変形が生じてしまう。

【0018】これに対して、本発明によれば、銅メタライズ組成物中の銅粉末表面に上記範囲で酸化膜を形成することにより、銅メタライズの収縮開始温度をガラスセラミック基板の収縮開始温度に近づけることができ、その結果、焼成後において、焼成収縮開始温度の差による基板の反りや変形を抑制することができる。

【0019】この理由について説明すると、銅メタライズ組成物中の銅粉末の焼結は銅粒子同士の接点より焼結が開始し進行するが、酸化銅粉末を、ガラスセラミック基板との同時焼成雰囲気、例えば窒素/水素混合ガスなどの還元雰囲気中で焼成すると、酸化銅は還元されて銅になると同時に、体積収縮が生じる。

【0020】従って、銅メタライズ組成物中の銅粉末表面に酸化膜、即ち、酸化銅からなる膜が形成されていると、上記の還元雰囲気下では、銅粉末の酸化膜が還元されて、酸化膜部分の体積が収縮する結果、隣り合った銅粉末との接点が離れることになり、一時的に焼結が進行しない状態となる。この結果、酸化膜を有する銅粉末を含有する銅メタライズ組成物は、酸化膜を有しない銅粉末を含有する銅メタライズ組成物よりも焼成収縮開始温度を遅らせることができるのである。

【0021】なお、表面酸化処理した銅粉末は銅メタライズ組成物に含有させる銅粉末の一部として添加することでも同様の効果が得られることはもちろんである。

【0022】従って、銅粉末における酸素含有量を上記の範囲に限定したのは、酸素含有量が0.3重量部未満では、焼成収縮開始温度を遅らせる効果が不十分となる結果、基板の反りや変形を抑えることができず、5.0重量部を越えると、焼成後の銅配線層にボイドが多くなり、ガラスセラミック基板と、銅配線層との接着強度が低下するとともに基板の反りも大きくなり、さらに半田濡れ性も低下するためである。前記酸素含有量は、銅成分100重量部に対して0.5～3.0重量部が特に望ましい。

【0023】また、銅メタライズ組成物中の銅粉末は、平均粒径が2～6 $\mu$ m、好ましくは平均粒径が2～5 $\mu$ mの球状粉を用いる。なお、BET比表面積では、0.5～5.0m<sup>2</sup>/g、特に0.7～4.0m<sup>2</sup>/gであることが望ましい。これは、平均粒径が2 $\mu$ mよりも小さいと、反りを抑える効果が十分でなく、6 $\mu$ mよりも大きいと、銅配線層にボイドが多くなるためである。特

に、平均粒径は3～5  $\mu\text{m}$ が望ましい。

【0024】また、銅メタライズ組成物中のガラス粉末としては、ガラスの溶融温度が600～900℃の特性を有するものが望ましく、例えば、ホウケイ酸亜鉛系ガラス、ホウケイ酸鉛系ガラスの他、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスなどが使用される。このガラス粉末は、銅粉末100重量部に対して、0.1～5.0重量部の割合で配合されるのが適当である。この場合、本発明では、酸化膜を有する銅粉末の使用により、粉末間に粒度の間隙が形成されるため、ガラスの溶融温度が高い場合においてもガラスの浮き上がりを防止することができる。

【0025】さらに、ビヒクルとして含まれるバインダーとしては、窒素雰囲気中での熱分解性に優れたメタクリル酸樹脂、具体的には、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸ノルマルブチル等を用いるのが望ましく、前記ビヒクル中の溶剤としては、ブチルカルビトールアセテート、ジブチルフタレート、 $\alpha$ テルピネオール等が好適であり、バインダーは、前記銅粉末100重量部に対して2～6重量部が適当であり、溶媒は、10～50重量部が適当である。

【0026】また、本発明によれば、銅メタライズ組成物において、焼成収縮開始温度を調製するために、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニアなどのフィラー成分を銅粉末100重量部に対して、0.5重量部以下、特に0.05～0.3重量部の割合で添加することも可能である。フィラー量が0.5重量部を越えると、ボイドが発生しやすくなる。

【0027】次に、ガラスセラミック基板を構成する組成物は、ガラス成分とセラミックフィラー成分からなり、ガラス成分としては周知のガラスを用いることができるが、特に焼成時に結晶化する結晶性ガラスが望ましく、該結晶性ガラスからの結晶相の析出により基板強度を向上でき、この結果、銅配線層の接着強度も向上させることができる。

【0028】セラミックフィラー成分としては、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、アルミナ、ムライト、フォスフェイト、ジルコニア、スピネル等を用いることができる。

【0029】また、ガラス成分としては、ホウケイ酸亜鉛系ガラス、ホウケイ酸鉛系ガラスをはじめ、公知のガラスが使用できるが、特に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アルカリ土類金属酸化物および $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有するガラスが、800～1100℃での窒素雰囲気中での銅との同時焼成性の点で望ましい。前記ガラス成分とフィラー成分とは、体積比で30：70～70：30が望ましい。

【0030】次に、ガラスセラミック基板の製造方法について説明すると、まず、前記ガラス成分とフィラー成分とからなる原料粉末に窒素雰囲気下での熱分解性に優

れたメタクリル酸イソブチル等のアクリル系樹脂の有機バインダーを、固形分で前記原料粉末に対して8～20重量部と、フタル酸エステル等の可塑剤及びトルエン等の溶媒を添加して調製したスラリーを、ドクターブレード法、圧延法、押し出し成形法などの周知のシート成形法によりグリーンシートを成形する。

【0031】得られたグリーンシート表面の所定位置に前述した銅粉末、ガラス粉末およびビヒクルとを含有する銅メタライズ組成物からなるペーストをスクリーン印刷法やグラビア印刷法により回路パターン状に印刷する。あるいは、グリーンシートの所定箇所にスルーホールを形成し、そのホール内に上記ペーストを充填した後、さらにシート表面に回路パターンを印刷する。そして、このようにして複数のペーストを充填または印刷したグリーンシートを作製し、それらを位置合わせして複数枚加圧積層する。

【0032】その後、前記積層体を、例えば300～500℃の水蒸気を含んだ窒素雰囲気中で熱処理してグリーンシート及び銅ペースト中のバインダーや可塑剤、溶媒を熱分解除去し、ついで温度を700～800℃に上げてグリーンシート及び銅ペースト中の残留炭素を除去する。

【0033】この時、処理温度が700℃より低いと残留する炭素を効率よく除去できず、焼成後のガラスセラミック基板中に炭素が残留し、800℃より高いと焼成収縮によるガラスセラミック基板の緻密化が急激に進行し、基板内部に未分解の炭素が残留し、いずれも基板の色調不良や絶縁不良が発生する。

【0034】その後、乾燥窒素雰囲気中、800～1100℃、より望ましくは900～1050℃の温度でガラスセラミック基板と銅メタライズ組成物とを同時焼成することにより、本発明の銅配線層を有するガラスセラミック基板を形成することができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック基板について、実施例に基づき具体的に詳述する。

結晶性ガラス粉末として、

① $\text{SiO}_2$ ：44重量部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：28重量部、 $\text{MgO}$ ：11重量部、 $\text{ZnO}$ ：8重量部、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ：9重量部

② $\text{SiO}_2$ ：53重量部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：15重量部、 $\text{MgO}$ ：1重量部、 $\text{CaO}$ ：22重量部、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ：9重量部

③ $\text{SiO}_2$ ：45重量部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：18重量部、 $\text{MgO}$ ：13重量部、 $\text{BaO}$ ：2重量部、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ：20重量部、 $\text{Na}_2\text{O}$ ：2重量部

の3種のうちのいずれかの結晶性ガラス粉末：60重量部と、セラミックフィラーとして、(a)ジルコン酸カルシウム：20重量部、チタン酸ストロンチウム：16

重量部、アルミナ：4重量部、(b)アルミナ40重量部のいずれの組み合わせからなるガラスセラミック原料粉末100重量部に対して、有機バインダーとしてメタクリル酸イソブチル樹脂を固形分で14重量部、可塑剤としてフタル酸ジブチルを7重量部添加し、トルエンを溶媒としてボールミルにより40時間混合しスラリーを調製した。そして、得られたスラリーをドクターブレード法により厚さ0.3mmのグリーンシートに成形した。

【0036】次に、市販の銅粉末を150℃の大気中で1～12時間処理して作製した表1に示す種々の酸素含有量を有し、平均粒径が1～8μmの銅粉末100重量部に対して、SiO<sub>2</sub> 57%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17%、BaO 8%、CaO 8%、MgO 6%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4%からなるガラス粉末（ガラス熔融温度780℃）2重量部、アルミナ0.05重量部、及びビヒクルとして、ポリメタクリル酸イソブチルからなるバインダーを4重量部と、ブチルカルビトールアセテート及びジブチルフタレートとの混合溶液（重量比で50：50）からなる溶剤を20重量部の割合で加え導体ペーストを作製する。

【0037】なお、銅粉末中の酸素含有量は、酸化銅粉末を水素で還元し、生じた水の重量から求めて測定した。

【0038】そして、前記グリーンシート上に前記銅ペーストを印刷したものを最上層として加圧積層した成形体を作製した。その後、成形体中の有機成分（バインダー、可塑剤等）を分解除去するために水蒸気を含んだ窒素雰囲気中で750℃×1hの熱処理を行い成形体中の残留炭素量を200ppm以下に低減した後、900℃×1hの焼成を行い銅配線のガラスセラミック基板を得

た。

【0039】作製したガラスセラミック基板に対して、焼成後の相対反り、接着強度および半田濡れ性について以下の方法で評価した。反りの測定方法は、焼成後の形状が20mm×50mmとなる導体パターンをグリーンシートに印刷後、このグリーンシートを最上層として何ら導体パターンを印刷していないグリーンシート3層と積層圧着した後、前述した条件で焼成して厚み1mmのガラスセラミック基板を作製し、作製した基板を凹面上側にして平坦箇所へ載置し基板の両端の浮き上がりの最大値（mm）を表1に示した。

【0040】銅メタライズの接着強度の測定方法としては、焼成後の形状が2mm×2mm（2mm□）となる導体パターンを作製し、これを最上層として、さらに導体パターンを形成していないグリーンシート3枚を積層圧着し、上記と同様にして焼成を行った後、3μmの厚みでNi-Auメッキを施し、その後2mm□のパターンにSnメッキしたCu線（直径0.8mm）からなるリードを銅メタライズ表面と平行に半田で接合し、その後、銅メタライズ表面に対して垂直方向にリード線を曲げ、10mm/minの条件でピールテストを行った。

【0041】半田濡れ性に関しては、銅メタライズの接着強度測定用試料においてメッキ後（Niメッキ：2.5μm、Auメッキ：0.1μm）の半田濡れ部の目視により、部分的に半田が被着されていない箇所があるものを不良、全体にわたり半田が被着されているものを良として表1に示した。

【0042】

【表1】

| 試料<br>番号 | 銅粉末<br>酸素含有量<br>(重量部) | 銅粉粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | セラミック<br>ガラス<br>成分 | 磁器<br>フィラー<br>成分 | 半田<br>濡れ性 | 相対<br>反り<br>(mm) | 接着強度<br>(kg/2mm $\square$ ) |
|----------|-----------------------|---------------------------|--------------------|------------------|-----------|------------------|-----------------------------|
| * 1      | 0.2                   | 3                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.30             | 5.9                         |
| 2        | 0.3                   | 3                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.11             | 5.8                         |
| 3        | 0.5                   | 3                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.10             | 5.7                         |
| 4        | 0.8                   | 3                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.10             | 5.7                         |
| 5        | 1.3                   | 3                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.12             | 5.6                         |
| 6        | 2.0                   | 3                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.14             | 5.5                         |
| 7        | 3.1                   | 3                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.16             | 5.1                         |
| 8        | 5.0                   | 3                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.20             | 3.4                         |
| * 9      | 7.2                   | 3                         | ①                  | (a)              | 不良        | 0.28             | 2.0                         |
| * 10     | 0.8                   | 1                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.21             | —                           |
| 11       | 0.8                   | 2                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.11             | 6.0                         |
| 12       | 0.8                   | 5                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.13             | 5.0                         |
| 13       | 0.8                   | 6                         | ①                  | (a)              | 良         | 0.14             | 3.0                         |
| * 14     | 0.8                   | 8                         | ①                  | (a)              | 不良        | 0.15             | 1.8                         |
| 15       | 0.8                   | 3                         | ①                  | (b)              | 良         | 0.05             | 6.0                         |
| 16       | 0.8                   | 3                         | ②                  | (a)              | 良         | 0.11             | 5.5                         |
| 17       | 0.8                   | 3                         | ②                  | (b)              | 良         | 0.05             | 6.5                         |
| 18       | 0.8                   | 3                         | ③                  | (a)              | 良         | 0.12             | 5.3                         |
| 19       | 0.8                   | 3                         | ③                  | (b)              | 良         | 0.07             | 5.9                         |

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0043】表1より明らかなように、銅メタライズ組成物に含有される銅粉末の酸素量が0.3重量部未満の試料番号1では接着強度、半田濡れ性とも良好であるものの、相対反りが大きい。さらに、銅メタライズ組成物に含有される銅粉末の酸素量が5.0重量部を越える試料番号9では接着強度、半田濡れ性が悪く、相対反りも大きい。

【0044】また、銅粉末の粒径が2 $\mu\text{m}$ 未満の試料番号10では相対反りは小さく、半田濡れ性も良好なものの、接合強度が低く焼成後配線層に部分的に剥離を生じ、リードをうまく接合できなかったため、接合強度を測定することができなかった。

【0045】さらに、銅粉末の粒径が6 $\mu\text{m}$ を越える試料番号14では相対反りは小さいものの、半田濡れ性が悪く、接合強度も低い。

【0046】これらの比較例に対して、本発明の試料

は、いずれも相対反りが0.2mm以下、基板との接着強度が3.0kg/2mm $\square$ 以上であり、また、半田濡れ性においても良好な結果を得た。特に、酸素含有量が0.5～3重量%、平均粒径が2～5 $\mu\text{m}$ の銅粉末を使用すると、相対反りが0.16mm以下、接着強度が5.0kg/2mm $\square$ 以上の優れた特性を示した。

【0047】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明によれば、ガラスセラミック基板と同時焼成する銅メタライズ組成物において、銅粉末表面に所定量の酸化膜を形成することにより、銅メタライズの収縮開始温度をガラスセラミック基板の収縮開始温度に近づけることができ、銅メタライズの基板に対する接着強度を高めると同時に、銅配線層を有するガラスセラミック基板の反りを小さく抑えることができる。